ChinaXiv合作期刊

第 36 卷 第 1 期
2016年 2 月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.1
Feb. 2016

chinaXiv:202303.10483v1

晶粒尺寸对316LN不锈钢晶间腐蚀敏感性的影响

彭新元[1,2] 周贤良[1,2] 华小珍[2]

1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 211106;
2. 南昌航空大学 江西省金属材料微结构调控重点实验室 南昌 330063

摘要：通过动电位再活化法，微观形貌观察以及表面相对电子功函数研究了晶粒尺寸对316LN不锈钢晶间腐蚀敏感性的影响。不同晶粒尺寸试样通过改变固溶时间来获得。结果表明：经相同敏化处理后，316LN不锈钢的晶间腐蚀敏感程度随着晶粒尺寸的增加而降低。细晶粒试样晶界有腐蚀沟，并连成网状，且晶界明显粗化，而粗晶粒试样无明显腐蚀。表面相对电子功函数数据表明，相对于细晶粒试样，粗晶粒试样表面电子结构分布更稳定。

关键词：动电位再活化法 晶粒尺寸 晶间腐蚀
中图分类号：TG174.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1005-4537(2016)01-0025-06

Effect of Grain Size on Susceptibility to Intergranular Corrosion of 316LN Stainless Steel

PENG Xinyuan[1,2], ZHOU Xianliang[1,2], HUA Xiaozhen[2]

1. School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China;
2. Key Laboratory for Microstructural Control of Metallic Materials of Jiangxi Province, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

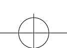
Abstract: The effect of grain size on the susceptibility to intergranular corrosion of 316LN stainless steel was investigated by means of electrochemical potentiokinetic reactivation test and electronic work function measurement, as well as microstructure characterization. Steel samples of various grain sizes were produced by heat treating the steel at 1100 ℃ for different duration. The result showed that the degree of sensitization decreases with increasing grain size; corrosion pits occur at grain boundaries and thereby form a network-like pits-chain for samples of fine grains. In the contrast, no obvious corrosion occurred on samples of coarse grain. The results of electronic work function measurement imply that the surface electronic density of states and charge density distributions for steel of coarse grains are much stable than that of fine grains.

Key words: electrochemical potentiokinetic reactivation, grain size, intergranular corrosion

定稿日期：2015-06-04
基金项目：国家高技术研究发展计划项目 (2012AA03A507)，江西省教育厅科技项目 (GJJ14534)，江西省金属材料微结构调控重点实验室开放基金项目 (JW201223001) 和江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD) 资助
作者简介：彭新元，男，1984年生，讲师，硕士
通讯作者：彭新元，E-mail：pxy728@126.com，研究方向为材料的组织结构及腐蚀性能
DOI：10.11902/1005.4537.2015.099

1 前言

AP1000压水堆核电技术是美国西屋公司设计的第三代核电站技术，在安全性和使用寿命上均有较大的提高。AP1000主管道采用超低碳控氮奥氏体不锈钢 (316LN) 整体锻造技术，实现一体化，减少不必要的焊接，并使得其设计寿命从第二代的40 a延长到60 a[1]。由于主管道尺寸较大，形状复杂[2]，在



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10483v1

弯制过程中可能出现表面和芯部变形不均匀的现象。而且主管道用316LN不锈钢热导率很低，在热处理加热过程中主管道表面与芯部的温度不一致，也可能导致主管道组织、晶粒度不均匀。奥氏体不锈钢在热处理或焊接之后的冷却降温阶段，要经过450~850 ℃这一个"危险温度区"，如果冷却速度过慢可能会使得不锈钢在晶界处析出Cr的碳、氮化合物等析出相[3]。此外，辐射也会诱导形成析出相[4]，这些析出相的形成导致晶界贫Cr，造成抗晶间腐蚀性能下降[5]。在高温高压水环境以及辐照条件下长期服役时甚至会造成应力腐蚀开裂[6]。目前，晶粒尺寸对不锈钢晶间腐蚀性能影响的研究大多集中在304不锈钢以及少量的316不锈钢上，很少有针对316LN不锈钢晶间腐蚀性能影响的研究报道[7,8]。这是因为316LN不锈钢相对于前两者具有更低的C含量以及更高的N含量，使得Cr的碳化物析出更困难。而且晶粒尺寸对316LN不锈钢晶间腐蚀的电化学行为及其对晶间腐蚀具体的敏感程度和原因都不太清楚。

因此，本文采用双环电化学动电位再活化法(DLEPR) 这一广泛应用于评价奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的方法[9,10]，研究了晶粒尺寸对316LN奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能的影响。

2 实验方法

实验所用材料为316LN奥氏体不锈钢，其主要化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.01，N 0.12，Si 0.24，Mn 1.30，P 0.02，S 0.03，Cr 17.18，Mo 2.23，Ni 13.12，Fe余量。为得到不同晶粒尺寸的试样，对316LN不锈钢进行不同条件固溶热处理，1000~1100 ℃保温10~600 min。将上述处理后的样品进行打磨、抛光后，采用60%(质量分数) 硝酸溶液进行电解腐蚀，利用VHX-600E型超景深显微镜和Quanta 200型扫描电镜 (SEM) 观察试样敏化前后的组织形貌，并利用牛津6650型INCA能谱仪 (EDS) 对敏化后基体和析出相的成分进行分析。采用RHCO20型扫描Kelvin探针对不同晶粒尺寸的试样进行表面相对电子功函数 (EWF) 的测试。

在电化学实验之前，将不同晶粒尺寸的试样进行750 ℃/600 min的敏化处理，并对敏化后的试样进行微观组织观察与分析。电化学测试试样尺寸为10 mm×10 mm×5 mm，导线焊接后用环氧树脂将试样的非工作面密封，然后将试样工作面依次用180#、600#、1000#和2000#砂纸打磨光亮，用去离子水冲洗，丙酮脱脂，保存于干燥器中备用。

DLEPR实验通过PARSTAT 2273型电化学测试系统进行。采用经典的三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为Pt电极，溶液为1 mol/L H_2SO_4+0.01 mol/L KSCN+ 0.5 mol/L NaCl，保持40 ℃恒温。进行DLEPR实验前，将试样在溶液中浸泡约10 min，从自腐蚀电位开始，以1.667 mV/s的扫描速率向阳极方向进行动电位扫描，至选定的钝化电位 (依据极化曲线测试结果) 后立即以相同的速率回扫至自腐蚀电位，直到再活化电流变为0。由反向极化时的最大再活化电流密度 (I_r) 和正向极化时的最大阳极电流密度 (I_a) 的比值，即再活化率 (R_r=I_r/I_a) 定量地评价试样的晶间腐蚀敏感性。R_r越大，奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性越大。测试结束后，用SU1510型SEM观察试样腐蚀形貌。

3 结果与讨论

3.1 固溶后试样的微观组织

图1所示为不同变形量的316LN试样经固溶处理后的组织形貌。采用晶粒度评级软件测量最大和平均晶粒尺寸，测量结果见表1。由图1可见，不同晶粒尺寸的样品组织都很均匀，晶界平整光滑。随着固溶时间的延长，晶粒尺寸明显长大。1100 ℃保温10 min后晶粒尺寸最小，平均约为22 μm；保温60 min后增加至42 μm；保温240 min后晶粒急剧长大，约96 μm；到600 min后晶粒增大至193 μm，约为保温10 min时的10倍。同时可以看到，为了评定晶粒尺寸而采用60%硝酸溶液进行电解腐蚀后，试样中几乎未观察到孪晶，只有图1d中能观察到少量的孪晶。

3.2 敏化后试样的微观组织

图2为不同晶粒尺寸的316LN不锈钢经750 ℃/600 min敏化后的微观组织。敏化后的晶粒尺寸与固溶处理的相比未见明显的长大，这是因为敏化温度不高或敏化时间过短。敏化之后的316LN不锈钢试样存在少量的颗粒状析出相，主要沿晶界分布。晶粒尺寸小的试样其粒状析出相要略多于晶粒尺寸大的试样，但是析出相的数量均不多。这是由

表1 不同工艺处理后试样的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of samples treated at 1100 ℃ for different time

Solution treatment time / min	Maximum grain size /μm	Average grain size /μm
10	35	22
60	56	42
240	114	96
600	212	193

ChinaXiv合作期刊

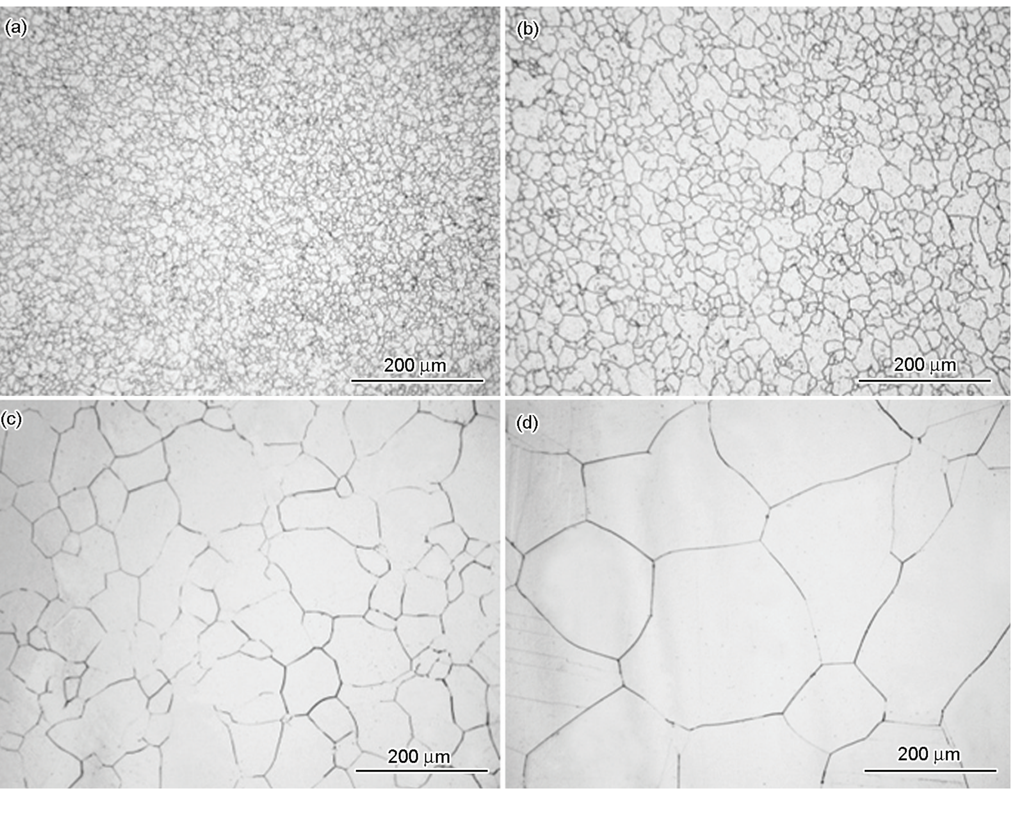


图1 经不同条件固溶热处理后试样的微观组织

Fig.1 Microstructures of samples treated at 1100 ℃ for 10 min (a), 60 min (b), 240 min (c) and 600 min (d)

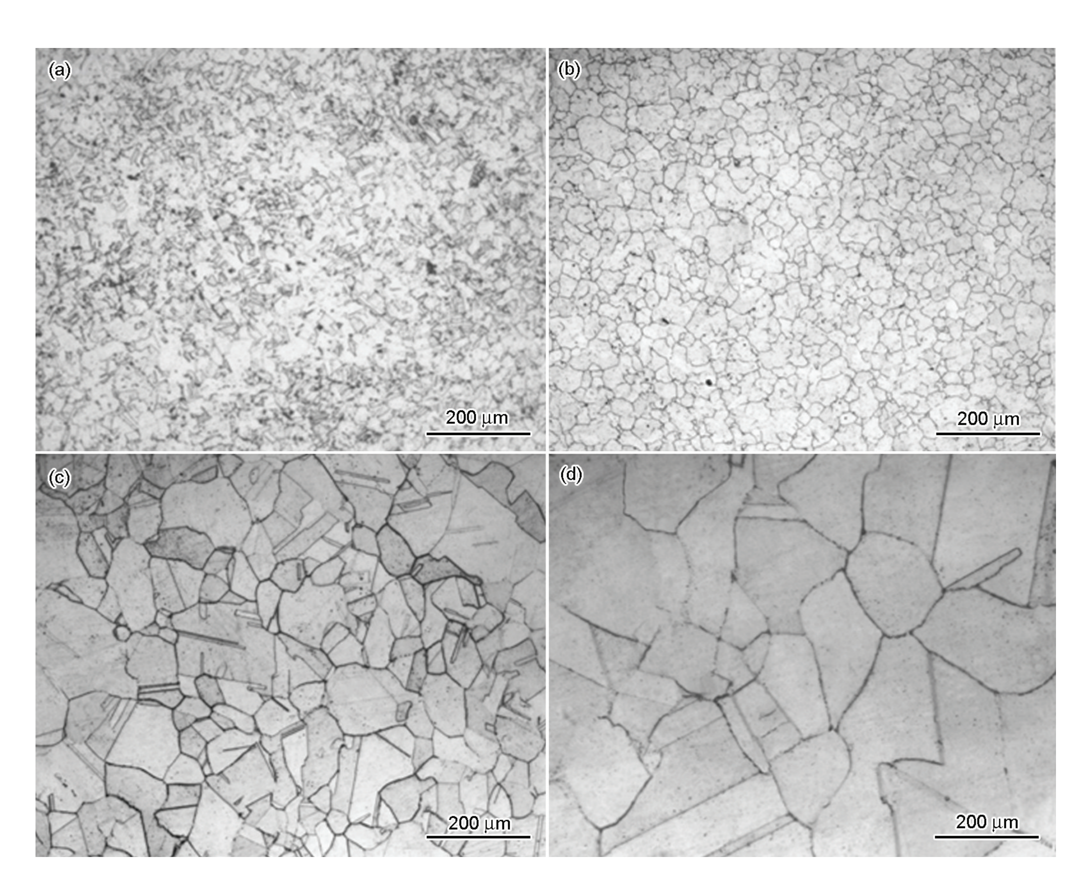
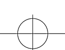


图2 不同晶粒尺寸试样敏化后的微观组织

Fig.2 Microstructures of samples with various grain sizes after sensitized: (a) 22 μm; (b) 42 μm; (c) 96 μm; (d) 193 μm

chinaXiv:202303.10483v1



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10483v1

于晶粒越大，碳、氮化物等析出相在晶界析出所需时间越长，该结果与前人工作一致[7,11-13]。

图3为晶粒尺寸为96 μm的试样经750 ℃敏化600 min后的SEM像。图3a为敏化之后的晶界形貌，图3b为图3a标识部位的放大图，图3c和d分别为基体和析出相的EDS结果。从图3a中可以看出，经过敏化处理之后在晶界上出现了少量颗粒状的析出相。与基体成分相比，析出相的Cr和Mo含量有所增加，其中Cr增加明显。这说明在晶界处开始形成富Cr和Mo的析出相，导致析出相周围基体的Cr含量降低，从而降低不锈钢的耐晶间腐蚀性能。

3.3 DLEPR测试

图4为不同晶粒尺寸的316LN不锈钢试样的DLEPR曲线。表2为根据图4所测得的I_r，I_a，以及R_r。由表2可知，随着晶粒尺寸的增大，R_r越来越小。而R_r是表征晶间腐蚀敏感性的参数，R_r越大，不锈钢的晶间腐蚀敏感性也越大。这说明随着晶粒尺寸的增大，316LN不锈钢的晶间腐蚀敏感性越来越小，当平均晶粒尺寸分别为最小22 μm和最大193 μm时，对应的R_r分别为最高42.22%和最低0.07%；且与晶粒尺寸的变化规律相似，晶粒尺寸由42 μm快速增加至96 μm时，相应的再活化率也由16.14%急速下降至1.14%。以上敏感性数据要低于316不锈钢 (晶粒尺寸相差不大时) 的相应数据[8,14]。研究[14]表明，对于18Cr-8Ni型奥氏体不锈钢，只有当R_r大于15%时，才具有晶间腐蚀现象。参照这一评价指标，可以认为晶粒尺寸为96和193 μm时不发生晶间腐蚀现象，而晶粒尺寸为22 μm时表现出明显的晶间腐蚀

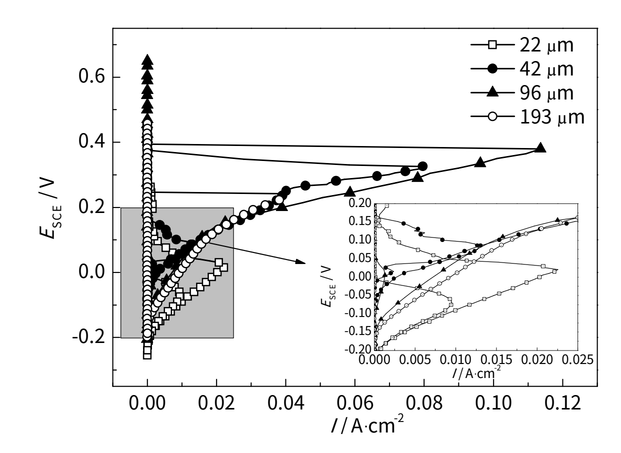


图4 不同晶粒尺寸的316LN不锈钢的DLEPR曲线

Fig.4 DLEPR curves of 316LN stainless steel with various grain sizes

表2 不同晶粒尺寸试样的晶间腐蚀敏感性

Table 2 Intergranular corrosion susceptibility of samples with various grain sizes

Average grain size / μm	I_r / mA	I_a / mA	R_r / %
22	9.50	22.5	42.22
42	12.80	79.3	16.14
96	1.30	114.0	1.14
193	0.03	39.6	0.07

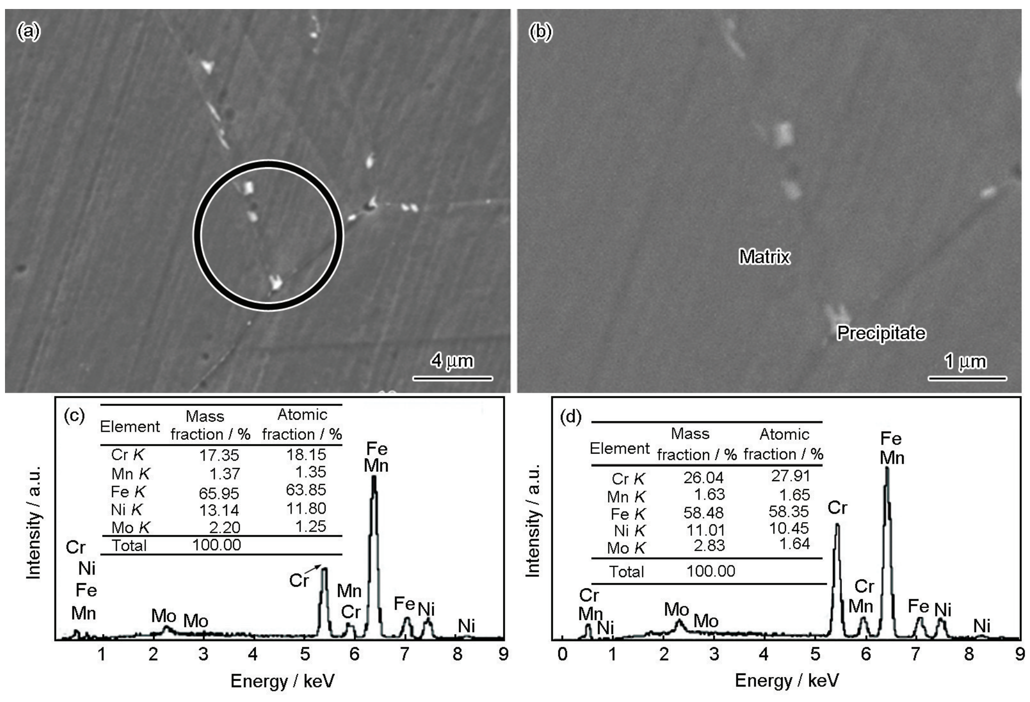
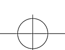


图3 敏化后试样的SEM像和EDS结果

Fig.3 SEM images and EDS results of sample with the grain size of 96 μm after sensitized: (a) grain boundary morphology; (b) magnified image of circle area in Fig.3a; (c) EDS result of matrix; (d) EDS result of precipitates



ChinaXiv合作期刊

敏感性，晶粒尺寸为42 μm时则表现为刚发生晶间腐蚀现象。

图5为316LN不锈钢经DLEPR测试之后的腐蚀形貌。可见，平均晶粒尺寸为22 μm的试样 (图5a) 腐蚀严重，其晶界有腐蚀沟，晶界明显加粗并连成网状，晶粒内部也出现了明显的腐蚀坑；平均晶粒尺寸为96 μm的试样 (图5b) 晶界干净、平整，无腐蚀沟存在，这与DLEPR测试数据结果一致。

3.4 表面相对电子功函数测试

图6为不同晶粒尺寸的316LN不锈钢的EWF三维分布图。EWF是指要使一粒电子立即从固体表面逸出，所必须提供的最小能量 (通常以eV为单位)，它不仅与合金内部原子结构及其分布密切相关 (如晶粒尺寸、晶向和缺陷等内部结构[15])，还对表面环境极其敏感，可作为表征各种表面行为 (如表面腐蚀和表面氧化等[16]) 的重要参数。从图中可见，两种晶粒尺寸的不锈钢表面相对EWF分布都较为均匀，这与显微组织一致。平均晶粒尺寸为22 μm的试样的EWF为 (−285±20) meV (图6a)，大部分都集中在−280~−300 meV之间。平均晶粒尺寸为96 μm的试样的EWF为 (−205±20) meV (图6b)，大部分都集中在−200~−215 meV之间，其值要略高于图6a的，这说明晶粒尺寸越大表面电子结构分布越稳定，越不易失去电子[17]，使腐蚀电流密度处于较低的水平，这与DLEPR测试结果一致。

3.5 分析与讨论

DLEPR是利用不锈钢从钝化到再活化过程与钝化膜中主要合金元素的含量及其特性相关联这一特点来研究材料的敏化行为。钝化膜的形态、结构在很大程度上依赖于固溶体中Cr和Mo的含量。在一定电介质和外加电位作用下，钢的表面将形成一层完整、致密的钝化膜，而经敏化的试样晶界出现贫Cr区，导致晶界附近Cr和Mo含量降低，不能够形成完整的钝化膜。当在再活化区进行扫描时，这些不完整的钝化膜将优先受到腐蚀，在极化曲线上表现为一个大的活化峰；而在富Cr区或经固溶处理的试样则几乎不腐蚀，对应的极化曲线上不出现再活化峰或仅有一很小的峰。利用这一性质可判断钢的敏化程度。相关文献[9]表明，当敏化时间过短时 (未达到完全敏化)，晶粒大的试样在晶界处的Cr浓度要

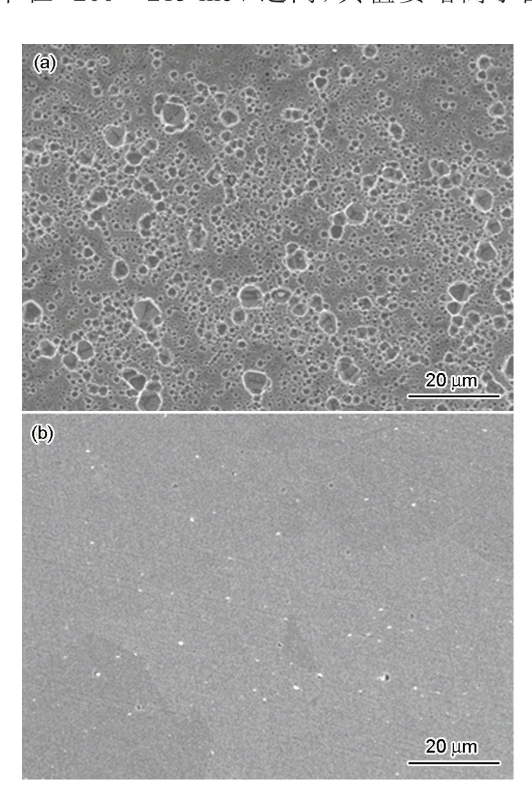


图5 不同晶粒尺寸的316LN不锈钢经DLEPR测试后的表面形貌

Fig.5 Surface topographies of 316LN stainless steel with various grain sizes after DLEPR: (a) 22 μm; (b) 96 μm

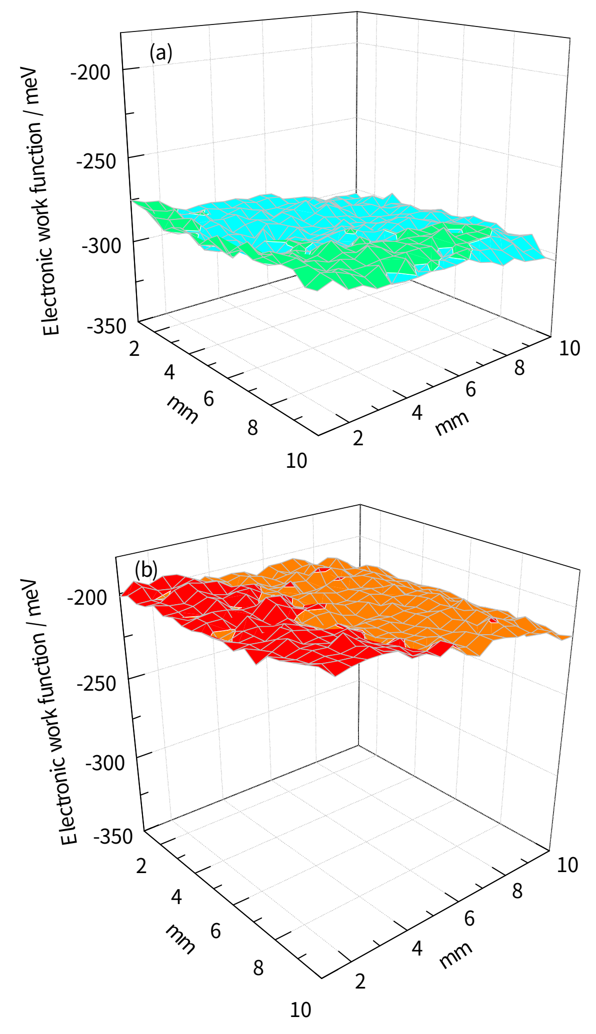


图6 不同晶粒尺寸316LN不锈钢的EWF三维分布图

Fig.6 EWF with various grain sizes of 316LN stainless steel: (a) 22 μm; (b) 96 μm

chinaXiv:202303.10483v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.10483v1

比晶粒小的试样的要高，也就是说晶粒大的试样析出的碳化物比晶粒小的试样析出的少，从而晶粒大的试样的敏化度比晶粒小的敏化度要低。此外，根据第二相的晶界形核理论可知，晶粒尺寸越小，界面就越多，晶界形核率就越高，越有利于析出相的形成。因此，在相同的敏化时间下，晶粒越小，碳、氮化物等析出相在晶界析出就越容易，造成晶界与晶粒本体的物理化学性质存在差异。在电化学动电位再活化扫描中，出现的再活化峰越大，晶间腐蚀敏感性就越强，而晶粒越大则相反。同时，晶粒尺寸越小，表面电子结构分布越不稳定，越易失去电子，也使腐蚀电流密度处于一个较高的水平。

4 结论

(1) 316LN不锈钢的晶间腐蚀敏感性随着晶粒尺寸的增大而减小。当平均晶粒尺寸为96和193 μm时，再活化率 R_r 分别为1.14%和0.07%，晶界干净，无晶间腐蚀；当平均晶粒尺寸为22 μm时，再活化率 R_r 达到了42.22%，晶界明显粗化，还出现了腐蚀沟并连成网状，晶粒内部也出现了明显的腐蚀坑，表现出了明显的晶间腐蚀。

(2) 316LN 不锈钢的表面相对电子功函数(EWF) 分布都较为均匀，平均晶粒尺寸为22 μm试样的EWF值为 (−285±20) meV，而平均晶粒尺寸为96 μm试样的EWF值为 (−205±20) meV，后者要略高于前者。说明晶粒尺寸越大，表面电子结构分布越稳定，越不易失去电子。

(3) 增加晶粒尺寸能有效地提高316LN不锈钢的抗晶间腐蚀性能。因此，核电主管道的锻造过程中，需严格控制不锈钢的晶粒尺寸，使其既能获得良好抗晶间腐蚀性能又能保持较高的强度。

参考文献

[1] Song S K, Liu Z Y, Zhen J N, et al. Study on AP1000 main piping of the third generation nuclear power [J]. Heavy Casting Forging, 2011, (1): 1
(宋树康, 刘志颖, 郑建能等. 第三代AP1000核电主管道的研制 [J]. 大型铸锻件, 2011, (1): 1)

[2] Lu H X. Research and development of AP1000 reactor coolant pipe in china [J]. Shanghai Met., 2010, 32(4): 29
(卢华兴. AP1000核电站主管道国产化研制进展 [J]. 上海金属, 2010, 32(4): 29)

[3] Zhang S L, Li M J, Wang X B, et al. Intergranular corrosion of 18-8 austenitic stainless steel [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27 (2): 124
(张述林, 李敏娇, 王晓波等. 18-8奥氏体不锈钢的晶间腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(2): 124)

[4] Miyaji N, Abe Y, Ukai S, et al. Post-irradiation creep rupture properties of FBR grade 316 SS structural material [J]. J. Nucl. Mater., 1999, 271/272: 173

[5] Yae Kina A, Souza V M, Tavares S S M, et al. Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service [J]. Mater. Charact., 2008, 59: 651

[6] Onchi T, Dohi K, Soneda N, et al. Mechanism of irradiation assisted stress corrosion crack initiation in thermally sensitized 304 stainless steel [J]. J. Nucl. Mater., 2005, 340: 219

[7] Li S X, Li L, Yu S R, et al. Investigation of intergranular corrosion of 316L stainless steel diffusion bonded joint by electrochemical potentiokinetic reactivation [J]. Corros. Sci., 2011, 53(1): 99

[8] Singh R, Chattoraj I, Kumar A, et al. The effects of cold working on sensitization and intergranular corrosion behavior of AISI 304 stainless steel [J]. Metall. Mater. Trans., 2003, 34(11)A: 2441

[9] Zha X Q, Liang J, Zhang X Y, et al. Applied study of electrochemical potentiokinetic reactivation method [J]. Electrochemistry, 2011, 17(3): 347
(查小琴, 梁健, 张欣耀等. 电化学动电位再活化法 (EPR法) 的应用研究 [J]. 电化学, 2011, 17(3): 347)

[10] China National Standardization Management Committee. Corrosion of metals and alloys-Electrochemical potentiokin-etic reactivation measurement using the double loop method [S]. Beijing: Standards Press of China, 2012
(中国国家标准化管理委员会. GB/T 29088-2012 金属和合金的腐蚀-双环电化学动电位再活化测量方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012)

[11] Luo H, Xiang D, Guo X F. The relation between austenitic stainless steel crystal grain size and speed of intercrystalline corrosion [J]. J. Shangdong Jianzhu Univ., 2008, 23(5): 406
(罗辉, 项东, 郭晓斐. 奥氏体不锈钢晶粒度对晶间腐蚀速度的影响 [J]. 山东建筑大学学报, 2008, 23(5): 406)

[12] Yu X, Chen S, Liu Y, et al. A study of intergranular corrosion of austenitic stainless steel by electrochemical potentio- dynamic reactivation, electron back-scattering diffraction and cellular automaton [J]. Corros. Sci., 2010, 52(6): 1939

[13] Yu S R, He Y N, Li S X, et al. Effect of grain size on susceptibility to intergranular corrosion for austenitic stainless steel [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2013, 33(1): 70
(俞树荣, 何燕妮, 李淑欣等. 晶粒尺寸对奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(1): 70)

[14] Jin W S, Lang Y P, Rong F, et al. Researeh of EPR on the susceptibility to intergranular attach of aus tenitic stainless steel [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(1): 54
(金维松, 郎宇平, 荣凡等. EPR法评价奥氏体不锈钢晶间腐蚀敏感性的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(1): 54)

[15] Apachitei I, Fratila L E, Duszczyk J. Microgalvanic activity of an Mg-Al-Ca-based alloy studied by scanning Kelvin probe force microscopy [J]. Scr. Mater., 2007, 57: 1012

[16] Li W, Li D Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior [J]. Acta Mater., 2006, 54: 445

[17] Wang J, Wang S Q. Correlation between galvanic corrosion and electronic work function of Al alloy surfaces [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2014, 30(3): 551
(王健, 王绍青. 铝合金表面电偶腐蚀与电子功函数的关系 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(3): 551)

